



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

REC'D 07 DEC 2004

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03104263.3

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03104263.3
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 18.11.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

D06P/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Reaktivfarbstoffen, die zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen oder hydroxygruppenhaltigen Fasermaterialien geeignet sind und dabei Färbungen oder Drucke mit guten Allgemeinechtheiten ergeben.

5

Die Praxis des Färbens hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen, leicht zugänglichen Farbereizusammensetzungen, welche gute Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Applikation, aufweisen.

10

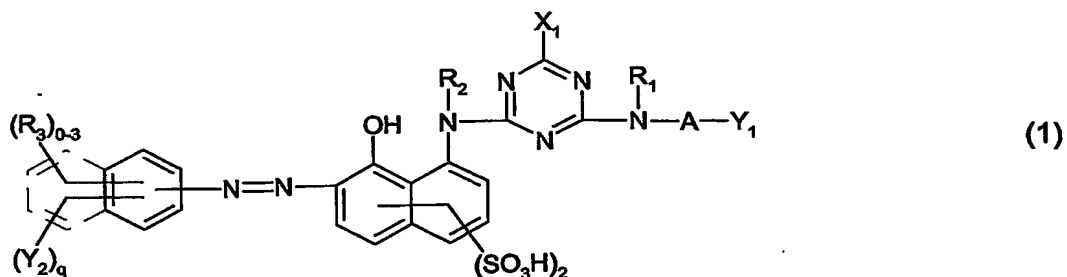
Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die beispielsweise eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. In vielen Fällen ist das Aufbauverhalten von Reaktivfarbstoffen unzureichend, um die gestellten Anforderungen zu erfüllen, insbesondere beim Färben sehr tiefer Nuancen.

15

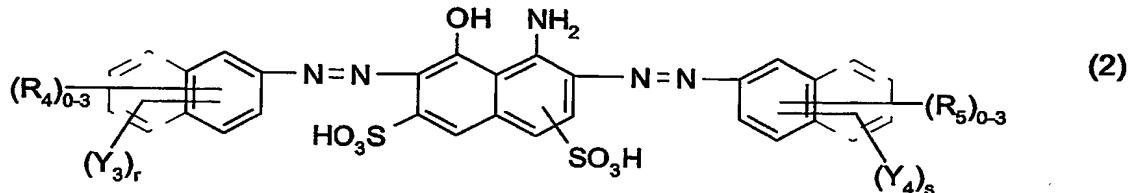
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Mischungen von Reaktivfarbstoffen bereitzustellen, die sich in besonderer Weise für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien eignen, und die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Sie sollen ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

20

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel

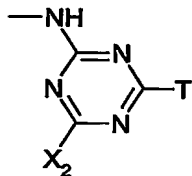


zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel



- 5 enthalten, worin
 R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl sind,
 $(R_3)_{0-3}$, $(R_4)_{0-3}$ und $(R_5)_{0-3}$ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,
- 10 A gegebenenfalls substituiertes Phenylen, Naphthylen oder gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C_2 - C_8 -Alkylen ist,
 X_1 für Halogen oder für einen nicht-faserreaktiven Substituenten steht, und
 q die Zahl 0 oder 1 ist,
- 15 r und s unabhängig voneinander jeweils die Zahl 0 oder 1 sind, und die Summe aus $r + s$ die Zahl 1 oder 2 ist,
 Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 unabhängig voneinander jeweils einen faserreaktiven Rest der Formel

- 20 $-SO_2-Z$ (3a),
 $-NH-CO-(CH_2)_m-SO_2-Z$ (3b),
 $-CONH-(CH_2)_n-SO_2-Z$ (3c),
 $-NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal$ (3d),
 $-NH-CO-C(Hal)=CH_2$ (3e) oder



(3f)

- 25 bedeuten, worin
 X_2 Halogen, T unabhängig die Bedeutung von X_2 hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel



steht,

$(\text{R}_6)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe

10 Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo steht,

Z Vinyl oder einen Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

Q für eine Gruppe $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ oder $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ steht,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist, wobei

15 mindestens einer der Reste Y_3 und Y_4 einen Rest der Formel (3f) bedeutet.

Im Rest der Formel (4c) bedeuten Me den Methylrest und Et den Ethylrest. Die genannten Reste kommen, neben Wasserstoff, als Substituenten am Stickstoffatom in Betracht.

20 Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen für R_1 und R_2 unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxyl substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Reste.

Bevorzugt bedeutet R_2 Wasserstoff und R_1 steht für Wasserstoff oder einen der zuvor genannten, gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylreste.

5 Besonders bevorzugt bedeutet R_2 Wasserstoff und R_1 steht für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

10

Als C_1 - C_4 -Alkoxy kommen für R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

15 Als Halogen kommen für R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

20 Bevorzugt steht $(R_3)_{0-3}$, $(R_4)_{0-3}$ und $(R_5)_{0-3}$ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, insbesondere aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo.

25 Bedeutet der Diazoest im Farbstoff der Formel (1) Naphthyl, so kommen für $(R_3)_{0-3}$ 1 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 Sulfogruppen in Betracht. Bevorzugt ist der Naphthylrest in 2-Position an die Azogruppe gebunden.

Bedeutet der Diazoest im Farbstoff der Formel (1) Phenyl, so kommen für $(R_3)_{0-3}$ 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2, gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Chlor, Methyl, Methoxy und Sulfo in Betracht.

30 Bevorzugt bedeutet der Diazoest im Farbstoff der Formel (1) Naphthyl.

q ist bevorzugt die Zahl 0.

Bevorzugt steht $(R_6)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo.

Besonders bevorzugt ist R₆ Wasserstoff.

5

Steht X₁ im Farbstoff der Formel (1) für Halogen, so kommt z.B. Fluor, Chlor oder Brom in Betracht.

10 Steht X₁ im Farbstoff der Formel (1) für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kommt z.B. die unten für T als nicht-faserreaktiver Substituent angegebene Bedeutung in Betracht, wobei die unter T angegebene Bevorzugung gilt.

Bevorzugt steht X₁ für Halogen, insbesondere für Fluor oder Chlor und ganz besonders für Chlor.

15

X₂ in dem faserreaktiven Rest der Formel (3f) ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor und insbesondere Chlor.

20 T steht bevorzugt für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e) und insbesondere für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e).

25 Steht T für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser beispielsweise Hydroxy; C₁-C₄-Alkoxy; gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch z.B. Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und ein- oder mehrfach durch den Rest -O- unterbrochen sein kann; Cyclohexylamino; Morpholino; N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls durch
30 z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β-Hydroxyethylamino, N-Methyl-N-β-Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N-β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, Cyclohexylamino,

Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-faserreaktiver Substituent hat T vorzugsweise die Bedeutung C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamin, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder gegebenenfalls in gleicher Weise substituiertes N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-β-Hydroxyethylamino, N-Methyl-N-β-Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N-β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino.

Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4a) und (4b) ist Z bevorzugt β-Chlorethyl. Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4c) und (4d) ist Z bevorzugt Vinyl oder β-Sulfatoethyl.

Steht T für einen faserreaktiven Rest, so ist T vorzugsweise ein Rest der Formel (4c) oder (4d) und insbesondere der Formel (4c).

Hal in den faserreaktiven Resten der Formeln (3d), (3e) und (4e) steht bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.

Beispiele für geeignete Reste Z sind dementsprechend Vinyl, β -Brom- oder β -Chlorethyl, β -Acetoxyethyl, β -Benzoyloxyethyl, β -Phosphatoethyl, β -Sulfatoethyl und β -Thiosulfatoethyl. Z steht bevorzugt für Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl.

5

Bedeutet A in den Farbstoffen der Formel (1) einen gegebenenfalls substituierten Phenylenrest oder Naphthylenrest, so kommen als Substituenten z.B. gleiche oder voneinander verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo und insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, in Betracht. Für diesen Fall bedeutet der faserreaktive Rest Y_1 einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f), vorzugsweise der Formel (3a) oder (3c) und insbesondere der Formel (3a).

10

Bedeutet A in den Farbstoffen der Formel (1) einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C_2 - C_8 -Alkylenrest, so kommen z.B. Ethylen, Propylen, Isopropylen, Butylen, Isobutylen, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$ in Betracht. Für diesen Fall bedeutet der faserreaktive Rest Y_1 vorzugsweise einen Rest der Formel (3a). Bevorzugt als gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener C_2 - C_8 -Alkylenrest, wie z.B. ein Rest der Formel $-(CH_2)_{2-4}-O-(CH_2)_{2-4}-$, ist ein gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener C_2 - C_6 -Alkylenrest, wie z.B. $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, und insbesondere ein gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener C_2 - C_4 -Alkylenrest, wie z.B. $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

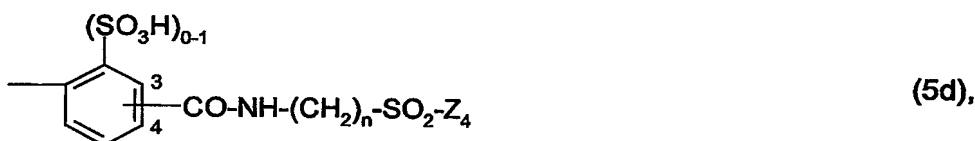
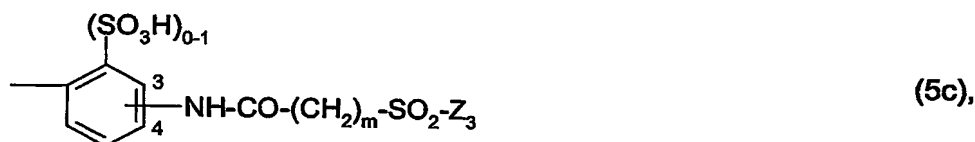
15

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen bedeutet der Rest -A- Y_1 einen Rest der Formel

25





5

worin

(R₇)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, steht,

10 Y₅ für α,β-Dibrompropionylamino oder α-Bromacryloylamino,

m die Zahl 2 oder 3, insbesondere 3,

n die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2, und

Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ und Z₅ unabhängig voneinander Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl bedeuten.

15

Die Zahlen in den Resten der Formeln (5a), (5c), (5d) und (5e) kennzeichnen die möglichen Bindungspositionen der faserreaktiven Substituenten.

Z₁ und Z₂ sind bevorzugt unabhängig voneinander Vinyl oder β-Sulfatoethyl.

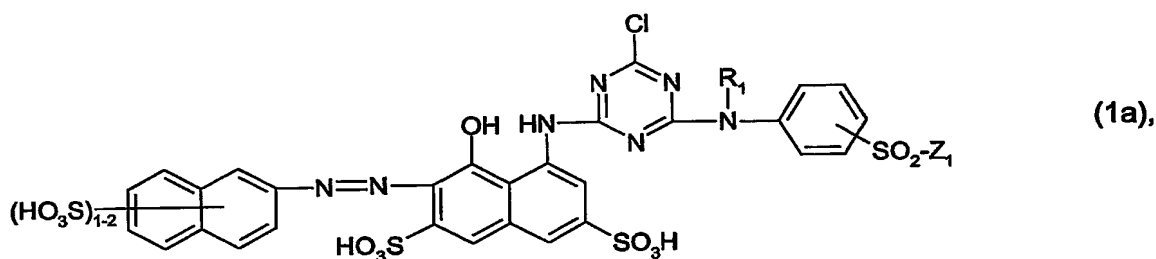
20

Z₃ und Z₅ sind bevorzugt β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl, insbesondere β-Chlorethyl.

Z₄ ist bevorzugt β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl, insbesondere β-Sulfatoethyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen bedeutet der Rest der Formel -A-Y₁ im Farbstoff der Formel (1) einen Rest der Formel (5a), (5b) oder (5c), vorzugsweise der Formel (5a) oder (5b) und insbesondere der Formel (5a).

- 5 Bevorzugt ist der Farbstoff der Formel (1) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen ein Farbstoff der Formel



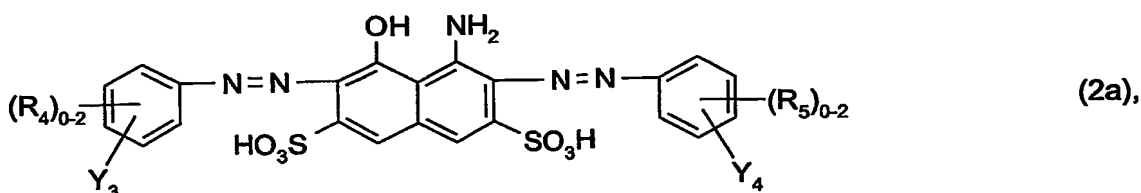
- 10 worin
R₁ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, und
Z₁ Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl ist.

Bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel (2), worin

- 15 (R₄)₀₋₃ und (R₅)₀₋₃ die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben,
r und s jeweils die Zahl 1 und die Summe aus r + s die Zahl 2 ist, und
einer der faserreaktiven Reste Y₃ und Y₄ ein Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e)
ist, und der andere der faserreaktiven Reste Y₃ und Y₄ einen Rest der Formel (3f) bedeutet,
insbesondere bedeutet Y₃ einen Rest der Formel (3f) und Y₄ steht für einen Rest der Formel
20 (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e), ganz besonders (3a), wobei für die faserreaktiven Reste der
Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) und (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und
Bevorzugungen gelten.

Besonders bevorzugt als Farbstoff der Formel (2) ist ein Farbstoff der Formel

25

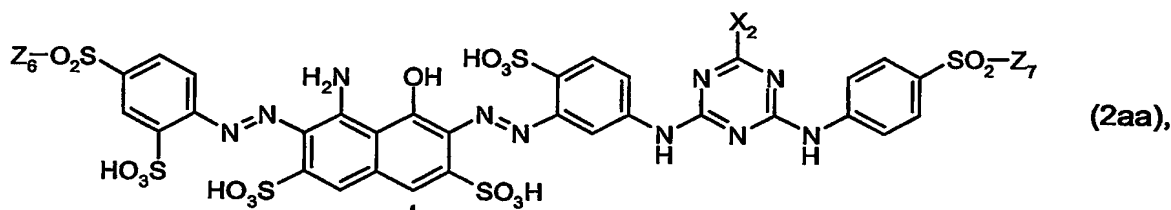


worin

(R₄)₀₋₂ und (R₅)₀₋₂ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, stehen, und

- 5 einer der faserreaktiven Reste Y₃ und Y₄ ein Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e) ist, und der andere der faserreaktiven Reste Y₃ und Y₄ einen Rest der Formel (3f) bedeutet, insbesondere bedeutet Y₃ einen Rest der Formel (3f) und Y₄ steht für einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e), ganz besonders (3a), wobei für die faserreaktiven Reste der Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) und (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und
- 10 Bevorzugen gelten.

Ganz besonders bevorzugt als Reaktivfarbstoff der Formel (2) ist ein Farbstoff der Formel



- 15 worin

X₂ Halogen, insbesondere Chlor, ist, und

Z₆ und Z₇ unabhängig voneinander jeweils die oben für Z angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben und vorzugsweise für Vinyl oder β-Sulfatoethyl stehen.

- 20 Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form der freien Sulfosäure oder vorzugsweise als deren Salz, z.B. als Natrium-, Lithium-, Kalium-, Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins, z.B. als Triethanolammoniumsalz, vorliegen.

25

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) und somit auch die Farbstoffgemische können weitere Zusätze, z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

- Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) liegen in dem erfindungsgemässen Farbstoffgemisch
- 30 in einem Gewichtsverhältnis von z.B. 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 5:95 bis 95:5 und insbesondere 10:90 bis 90:10, vor.

Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Farbstoffe der Formel (1)) sind z.B. in der Kokai JP 50-000178 offenbart. Farbstoffe der Formel (2) werden z.B. in der US-A-4 622 390 beschrieben.

5

Die erfindungsgemässen Farbstoffgemische können z.B. durch Mischen der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt z.B. in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

10

Gegebenenfalls können die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen weitere Hilfsmittel enthalten, die beispielsweise die Handhabung verbessern oder die Lagerstabilität erhöhen, wie z.B. Puffer, Dispergatoren oder Entstäuber. Solche Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt.

15

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Papier, Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen

20

und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

25

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt somit die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien dar.

30

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Das

Aufbauverhalten ist sehr gut, die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber
5 auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen hergestellten Färbungen und Drucke sind sehr gut reproduzierbar, besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-
10 Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten. Es werden faser- und flächenegale Färbungen erhalten.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich auch als Farbmittel für die
15 Verwendung in Aufzeichnungssystemen. Solche Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für den Papier- oder Textildruck, oder Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Kugelschreiber und insbesondere Tintenstrahldrucker. Hierzu wird die erfindungsgemässe Farbstoffmischung zunächst in eine für die Verwendung in Aufzeichnungssystemen geeignete Form gebracht. Eine geeignete Form stellt z.B. eine
20 wässrige Tinte dar, die die erfindungsgemässe Farbstoffmischung als Farbmittel enthält. Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Als Substrate kommen die oben genannten hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen
25 Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien, in Betracht.

Die in den wässrigen Tinten verwendeten Farbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d.h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Farbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die
30 nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z.B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 3 Gew.-%, bevorzugt.

5

Die Tinten können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise C₁-C₄-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone oder Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Diacetonalkohol; Ether
10 wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylenglykol, oder Polypropylenglykol; C₂-C₆-Alkylenglykole und Thioglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiglykol, Hexylenglykol und Diethylenglykol; weitere Polyole, wie z.B. Glycerin oder 1,2,6-Hexantriol; und C₁-C₄-
15 Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25
20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z.B. ε-Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder
25 synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Carboxymethyl-,
30 Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden sowie Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von z.B. 2.000 bis 20.000, wie z.B. Polyethylenglykol oder

Polypropylenglykol oder die gemischten Polyalkylenglykole aus Ethylenoxid und Propylenoxid genannt.

5 Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z.B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

10 Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat, Phosphat, Polyphosphat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpentapolyphosphat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8,5, einzustellen.

15

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

20 Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z.B. Harnstoff oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, in den erfindungsgemässen Tinten in Betracht.

25 Bevorzugt sind Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s, insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen.

30 Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie z.B. schaumdämpfende Mittel oder insbesondere Konservierungsmittel, die das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmen, enthalten. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Als Konservierungsmittel kommen formaldehydabgebende Mittel, wie z.B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, Imidazolverbindungen, wie z.B. 2-(4-Thiazolyl)benzimidazol, Thiazolverbindungen, wie z.B.

1,2-Benzisothiazolin-3-on oder 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, Jodverbindungen, Nitrile, Phenole, Haloalkylthioverbindungen oder Pyridinderivate, insbesondere 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, in Betracht. Ein geeignetes Konservierungsmittel ist z.B. eine 20% Gew.-%ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-one in Dipropylenglycol (Proxel® GXL).

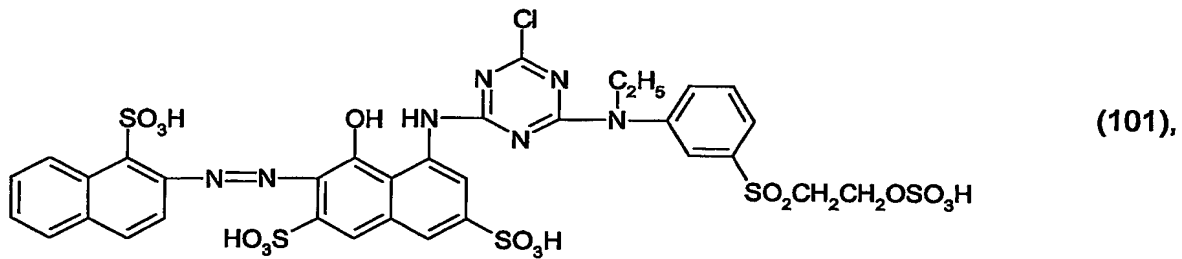
Die Tinten können noch weitere Zusätze, wie fluorierte Polymere oder Telomere, z.B. Polyethoxyperfluoralkohole (Forafac® oder Zonyl® Produkte) in einer Menge von z.B. 0,01 to 1% Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte enthalten.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes und der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

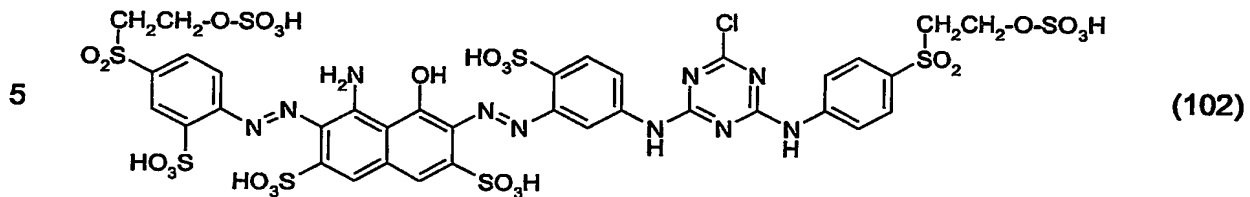
Zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gehören somit auch wässrige Tinten, die die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen enthalten sowie die Verwendung dieser Tinten in einem Tintenstrahldruckverfahren zum Bedrucken verschiedener Substrate, vorzugsweise von textilen Fasermaterialien, wobei für die Farbstoffmischungen, die Tinten und die Substrate die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: In ein Färbebad, welches 0,6 Teile des Farbstoffs der Formel

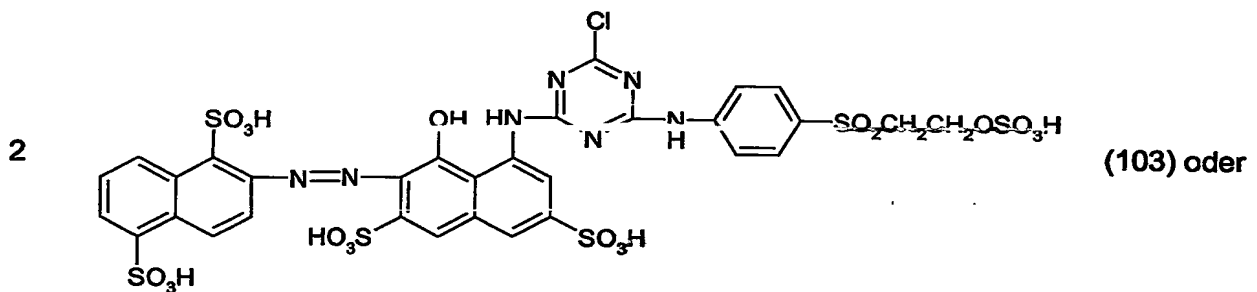


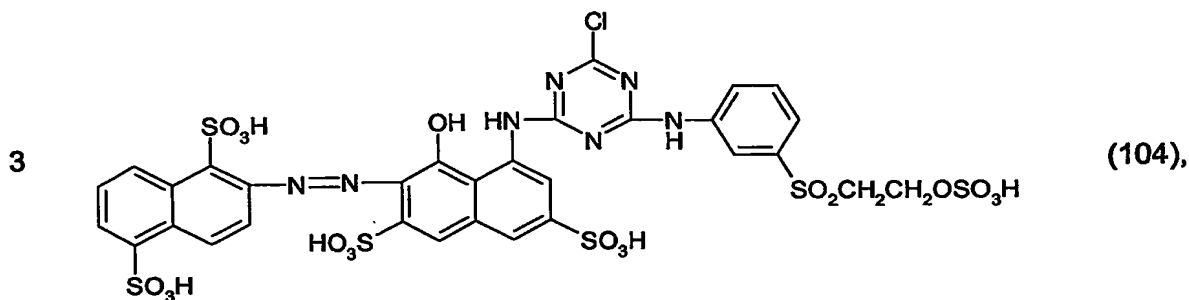
5,4 Teile des Farbstoffs der Formel



und 60 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 60°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 Teile kalziniertes Soda zugegeben. Die Temperatur des Färbebad es wird weitere 45 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält eine marineblaue Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiele 2 und 3: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 0,6 Teilen des Farbstoffs der Formel (101) 0,6 Teile des Farbstoffs der Formel

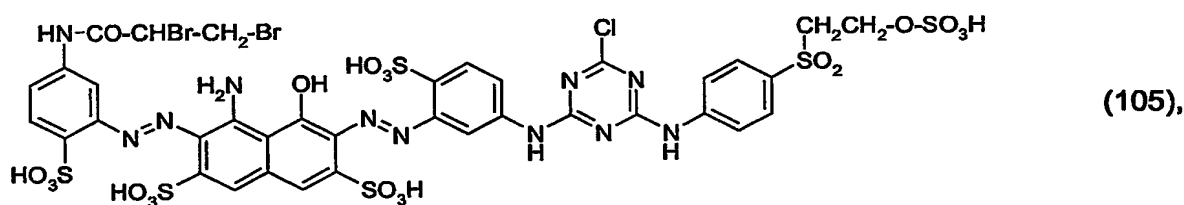




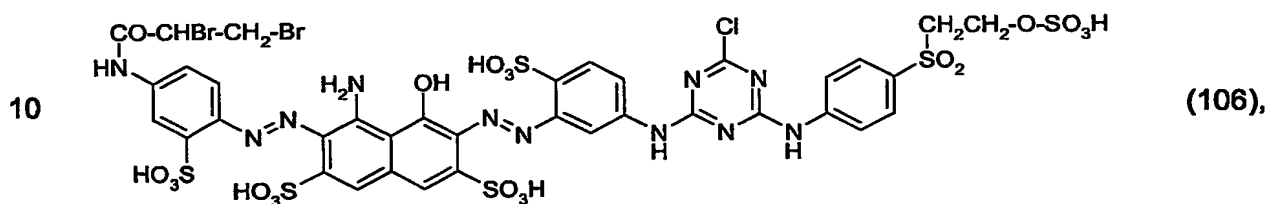
so erhält man ebenfalls eine marineblaue Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

- 5 Beispiele 4 bis 7: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 5,4 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) 5,4 Teile des Farbstoffs der Formel

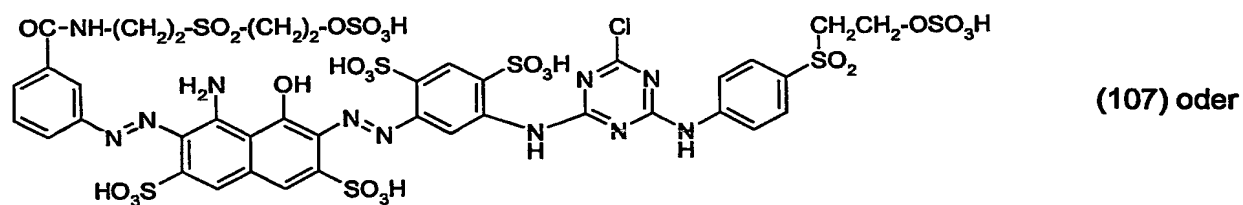
4



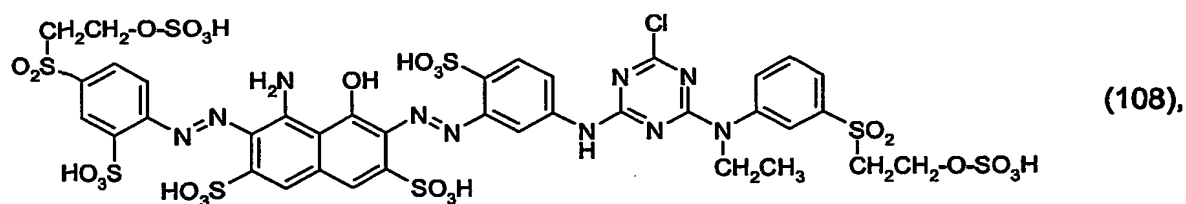
5



6



7



so erhält man ebenfalls marineblaue Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

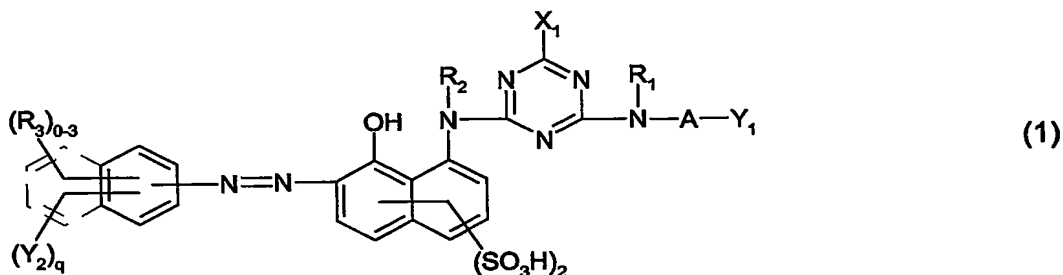
Beispiel 8:

- 5 (a) Mercerisiertes Baumwoll-Satin wird mit einer Flotte, enthaltend 30 g/l Natriumcarbonat und 50 g/l Harnstoff, foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.
- (b) Auf das gemäss Schritt (a) vorbehandelte Baumwoll-Satin wird eine wässrige Tinte, enthaltend
- 10 - 10 Gew.-% einer Mischung aus 0,6 Teilen des Reaktivfarbstoffs der Formel (101) und 5,4 Teilen des Reaktivfarbstoffs der Formel (102),
- 20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und
- 70 Gew.-% Wasser
- mit einem Drop-on-Demand Inkjet-Kopf (Bubble Jet) aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattdampf fixiert, kalt gespült, kochend
- 15 ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet.
- Man erhält einen marineblauen Druck mit guten Echtheitseigenschaften.

Patentansprüche

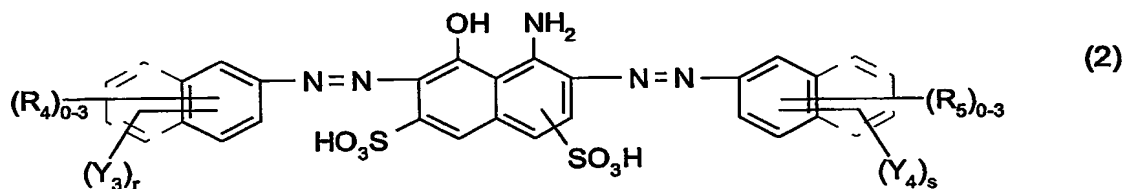
1. Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel

5



zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel

10



enthalten, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl sind,

(R₃)₀₋₃, (R₄)₀₋₃ und (R₅)₀₋₃ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 3 gleiche oder

15 voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

A gegebenenfalls substituiertes Phenylen, Naphthylen oder gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenes C₂-C₈-Alkylen ist,

X₁ für Halogen oder für einen nicht-faserreaktiven Substituenten steht, und

20 q die Zahl 0 oder 1 ist,

r und s unabhängig voneinander jeweils die Zahl 0 oder 1 sind, und die Summe aus r + s die Zahl 1 oder 2 ist,

Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄ unabhängig voneinander jeweils einen faserreaktiven Rest der Formel

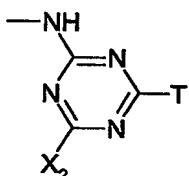
25

-SO₂-Z

(3a),

- NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z (3b),
 -CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z (3c),
 -NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal (3d),
 -NH-CO-C(Hal)=CH₂ (3e) oder

5

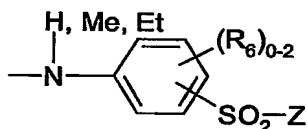


(3f)

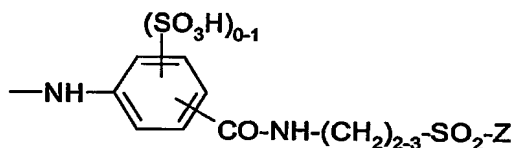
bedeuten, worin

X₂ Halogen, T unabhängig die Bedeutung von X₂ hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel

10

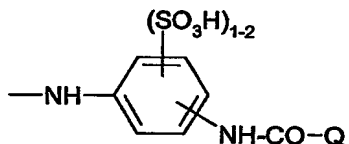


(4c),



(4d) oder

15



(4e)

steht,

(R₆)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo steht,

Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,

20

Q für eine Gruppe -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -C(Hal)=CH₂ steht,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und

Hal Halogen ist, wobei

mindestens einer der Reste Y_3 und Y_4 einen Rest der Formel (3f) bedeutet.

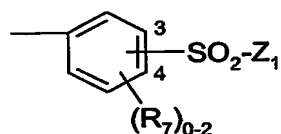
2. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dass R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R_2 Wasserstoff bedeuten.

5

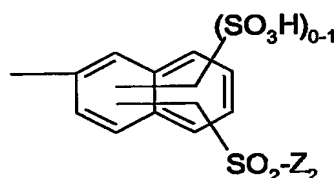
3. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass X_1 Chlor bedeutet.

4. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass -A- Y_1 einen Rest der Formel

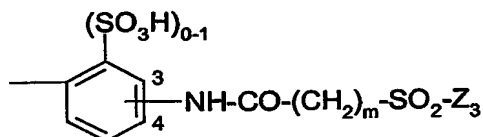
10



(5a),



(5b) oder



(5c)

15 bedeutet, worin

$(R_7)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe

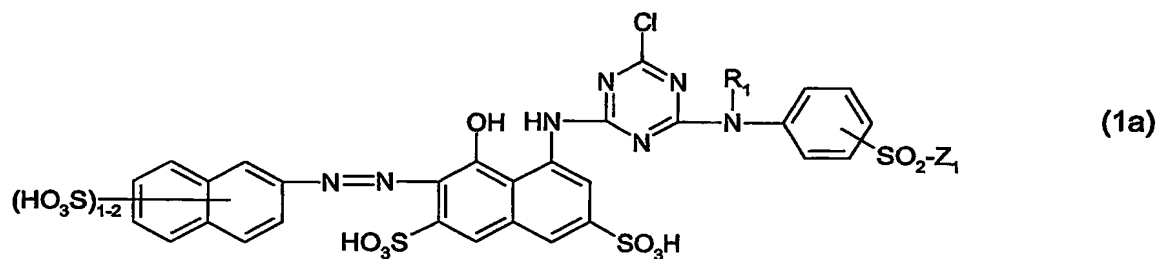
Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo steht,

m die Zahl 2 oder 3, und

Z_1 , Z_2 und Z_3 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.

20

5. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (1) ein Farbstoff der Formel



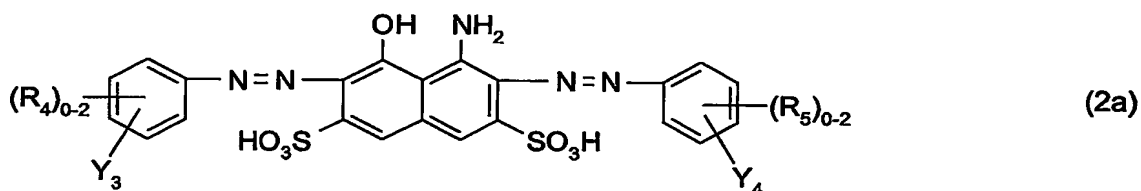
ist, worin

R_1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, und

Z_1 Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl ist.

5

6. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (2) ein Farbstoff der Formel



10 ist, worin

$(R_4)_{0-2}$ und $(R_5)_{0-2}$ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo stehen, und

einer der faserreaktiven Reste Y_3 und Y_4 ein Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e)

15 ist, und der andere der faserreaktiven Reste Y_3 und Y_4 einen Rest der Formel (3f) bedeutet, wobei für die faserreaktiven Reste der Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) und (3f) die Bedeutungen gemäss Anspruch 1 gelten.

20 7. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

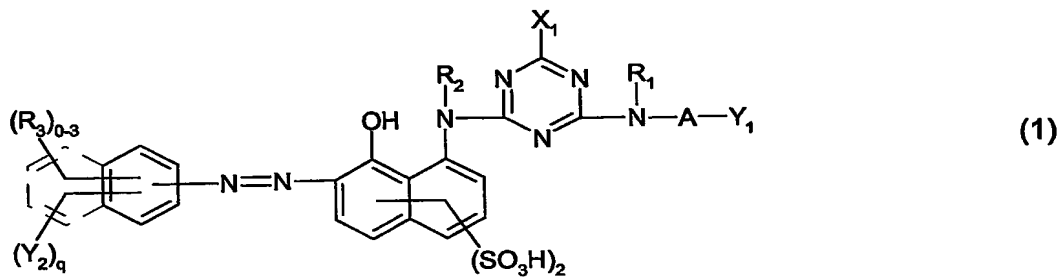
8. Verwendung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

25 9. Wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Farbstoffmischung gemäss Anspruch 1 enthalten.

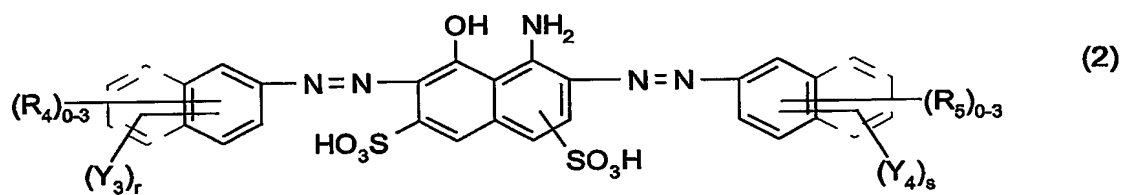
10. Verwendung der wässrigen Tinten gemäss Anspruch 9 in einem Tintenstrahldruck-Verfahren zum Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

Zusammenfassung

Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel



zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel



enthalten, worin

die Reste die im Anspruch angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich bei gutem Aufbauverhalten zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien und ergeben Färbungen von tiefer Nuance mit guten Echtheiten.